

3/7/16
DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010847508

WPI Acc No: 1996-344461/ 199635

Hot melt adhesive with good ageing resistance, etc. - contains saponified polyvinyl alcohol, with specific degree of polymerisation and degree of saponification, and plasticiser

Patent Assignee: SEKISUI CHEM IND CO LTD (SEKI)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6336581	A	19941206	JP 93126797	A	19930528	199635 B

Priority Applications (No Type Date): JP 93126797 A 19930528

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 6336581	A	6	C09J-129/04	

Abstract (Basic): JP 6336581 A

A hot melt adhesive consists of: (a) 100 pts. wt. of polyvinyl

alcohol having a degree of polymerisation of 600-2600, and a degree of saponification of 20-70 mol. %; and (b) 40-900 pts. wt. of plasticiser.

ADVANTAGE - The hot melt adhesive has improved heating ability, ageing resistance, and water vapour permeability, preventing a slippery feeling or separation due to perspiration in plastering the hot melt adhesive on the skin.

Dwg.0/0

Derwent Class: A14; A25; A81; G03

International Patent Class (Main): C09J-129/04

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-336581

(43) 公開日 平成 6 年(1994)12月 6 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 129/04	J C D			
	J C E			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-126797

(22) 出願日 平成 5 年(1993) 5 月28日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

(72) 発明者 新城 隆

大阪市大正区泉尾 7-13-1

(72) 発明者 山崎 和俊

滋賀県大津市南郷 2-46-3

(54) 【発明の名称】 ホットメルト接着剤

(57) 【要約】

【目的】 熱安定性、耐老化性及び透湿性に優れ、皮膚貼付時に発汗による蒸れや剥がれを防止することができるホットメルト粘着剤。

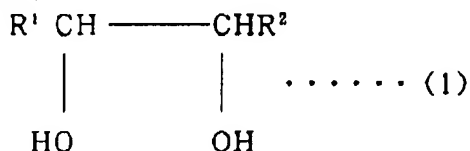
【構成】 重合度 600~2600、ケン化度 20~70 モル%のポリビニルアルコール 100 重量部及び可塑剤 40~900 重量部からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】重合度600～2600、ケン化度20～70モル%のポリビニルアルコール100重量部及び可塑剤40～900重量部からなることを特徴とするホットメルト接着剤。

【請求項2】重合度600～2600、ケン化度20～70モル%のポリビニルアルコール100重量部、一般式(1)で表されるものを除く可塑剤40～900重量部、ホウ素化合物0.02～10重量部及び一般式(1)で表される化合物0.01～150重量部からなることを特徴とするホットメルト接着剤。

【化1】



〔式中、R₁、R₂は、H、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルキルエステル又は炭素数1～4のヒドロキシアルキル基を示す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はホットメルト接着剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、粘着剤は、例えば、酢酸エチルやトルエン等の有機溶剤に溶解された溶液型粘着剤、水を分散剤としたエマルジョン型粘着剤として提供されてきたが、溶剤型は蒸発した有機溶剤により大気汚染や作業者の溶剤中毒等を引き起こす原因となったり、さらに爆発・火災等の危険が伴うという問題点があった。

【0003】また、エマルジョン型は大気汚染や火災の問題はないが、潜熱の大きい水を蒸発させるのに多大の熱エネルギーを必要とする等の問題点があった。さらに、エマルジョン型は夏期における粘度変化やクリーミング等の変質、冬期における凍結といった保管管理上の問題点があった。

【0004】これらの問題点を解決するために、無溶剤型の粘着剤の開発が望まれており、このような要望を満たす粘着剤として、ホットメルト粘着剤が検討されている。ホットメルト粘着剤としては、すでにエチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体等の熱可塑性ポリマーを主成分とするものが実用化されている。特に、上記ブロック共重合体は医用粘着剤の主成分として使用されている。

【0005】しかしながら、上記熱可塑性ポリマーを主成分とするホットメルト粘着剤は、一般に多量の可塑剤又は粘着性付与樹脂が配合されたり、またブロック共重合体を主成分とする場合主鎖中に不飽和二重結合が残る

ため、熱安定性や耐老化性が低下するという問題点があった。さらに、上記ブロック共重合体は疎水性であるため、絆創膏等の薬効性のない医療用粘着テープの粘着剤として使用すると、発汗時に膏体が蒸れて剥がれ易くなるという問題点があった。

【0006】また、ポリビニルアルコール系のホットメルト粘着剤として、平均重合度30～600、ケン化度40～85モル%のポリビニルアルコールと、水溶性可塑剤からなる水溶性ホットメルト粘着剤が開示されている(特開平4-63886号公報)が、発汗時に膏体が蒸れて剥がれ易くなるという問題点があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、熱安定性、耐老化性及び透湿性に優れ、皮膚貼付時の発汗による蒸れや剥がれを防止することができるホットメルト粘着剤を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のホットメルト粘着剤は、ポリビニルアルコール(以下PVAという)と可塑剤からなる。

【0009】上記PVAの重合度は、低くなると粘着剤の凝集性が低いため剥離時に糊残りが起こり、高くなると熔融粘度が高くなりホットメルト性が低下するので、600～2,600である。

【0010】上記PVAのケン化度は、低くなるとポリビニルアルコールの親水性が低下して可塑剤や薬剤との相溶性が低下する、高くなると親水性が向上して汗などにより剥がれ易くなるので、20～70モル%である。

【0011】上記可塑剤としては、通常PVAに用いられる室温で液状のものであれば特に限定されず、例えば、ソルビット、マンニット等の多価アルコール類；グリセリン、ジグリセリン、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類；ソルビタン脂肪族エステル及びソルビタン脂肪族エステルの酸化エチレン付加物等が挙げられる。

【0012】上記可塑剤の添加量は少なくなると粘着性が低下し熔融粘度が高くなり、多くなると粘着剤からブリードアウトするため、PVA100重量部に対して40～900重量部である。しかしながら、個々の可塑剤とPVAの相溶性が異なるため、上記範囲で個々の可塑剤毎に決定されるのが好ましい。

【0013】上記ホットメルト粘着剤には、親水性、粘着性、凝集性等を損なわない範囲で、例えば、ロジン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、粘着性付与樹脂、滑剤、顔料、染料、香料、抗酸化剤、熱安定剤等が添加されてもよい。

【0014】上記ホットメルト粘着剤は、PVAに可塑剤等を加えて100～120℃で熔融、混練することにより調製することができる。上記ホットメルト粘着剤を

3

実用に供する場合は、熔融状態のホットメルト接着剤をコーター等で紙などの支持体に塗布してもよく、一旦熔融状態のホットメルト接着剤をチップ上に押出した後、使用時に再熔融しコーター等で紙などの支持体に塗布してもよい。

【0015】また、上記ホットメルト接着剤を経皮吸収剤として使用する場合は、ホットメルト接着剤を100～120℃で熔融、混練した状態で薬剤を添加することが好ましいが、約90℃では熔融粘度はやや高くなるものの熔融物の混練、塗工は可能であるので、薬剤としては90～120℃で熱安定性のあるものであれば、どのようなものでも使用可能である。

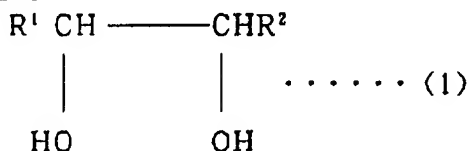
【0016】次に、本発明2について説明する。本発明2のホットメルト接着剤は、PVA、可塑剤、ホウ素化合物及び一般式(1)で表される化合物からなる。

【0017】上記PVAは、本発明で使用されるPVAと同一のものが使用可能である。

【0018】上記可塑剤は多価アルコール類から選ばれる1種以上の化合物であって、一般式(1)で表される化合物は除外される。

【0019】

【化2】



一般式(1)において、 R_1 、 R_2 は、H、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルキルエステル又は炭素数1～4のヒドロキシアルキル基を示し、 R_1 、 R_2 は同一であっても異なってもよい。

【0020】上記可塑剤としては一般にPVAに使用される室温で液状のものであれば使用可能であり、例えば、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、ソルビタン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルの酸化エチレン付加物等が挙げられ、これらは単独で使用されてもよく、二種以上が併用されてもよい。

【0021】上記可塑剤の添加量は、少なくなると粘着性が低下する上に熔融粘度が高くなり、多くなると接着剤からブリードアウトするため、PVA100重量部に対して40～900重量部である。しかしながら、個々の可塑剤とPVAの相溶性が異なるため、上記範囲で個々の可塑剤毎に決定されるのが好ましい。

【0022】上記ホウ素化合物としては、例えば、ホウ酸、ホウ酸塩、ホウ酸の多価アルコールエステル等が挙げられるが、ホウ酸又はホウ砂(ホウ酸塩)が好ましい。上記多価アルコールとしては、例えば、エチレング

4

リコール、グリセリン等が挙げられる。

【0023】上記ホウ素化合物の添加量は少なくなると粘着剤剥離時の糸引きが改善されず、多くなると粘着性が低下し、後述の一般式(1)で表される化合物による熔融粘度低下の効果が得られなくなるので、PVA100重量部に対して0.02～10重量部に制限され、好ましくは0.1～5重量部である。

【0024】上記一般式(1)で表される化合物としては、例えば、エチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、マンニトール等が挙げられる。

【0025】上記一般式(1)で表される化合物の添加量は、少なくなると熔融粘度を低下させる効果が得られず、多くなると凝集力が低下し剥離時の糸引きが改善されないため、PVA100重量部に対して0.01～150重量部に制限され、好ましくは0.1～80重量部である。

【0026】本発明2のホットメルト接着剤の調製法としては、ホウ素化合物のうちホウ酸やホウ砂のように熱熔融しないものを使用する場合、PVAに、可塑剤及びエチレングリコールを加えて100～120℃に熔融させた状態で、ホウ酸やホウ砂を加えて混練するような熔融混練法では均一に分散させることができないので、例えば、水-メタノール混合液(重量比1:1)に、PVA、可塑剤、エチレングリコール及びホウ酸又はホウ砂を加えて、ボールミル等の混合機で数日間混合して、全成分が均一に分散していることを確認した後、水-メタノール混合液を蒸発させる方法が挙げられる。

【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【実施例1】重合度650、ケン化度35モル%のPVA(日本合成化学社製「ゴーセファイマーL7514」)100重量部に、ポリエチレングリコール400(日本油脂社製「マクロゴール400R」)120重量部を加え、120℃で熔融混合してホットメルト接着剤を得た。このホットメルト接着剤をホットメルトコーターで、厚さ130 μ m、坪量122g/m²のポリエチレンラミネートクラフト紙(藤森工業社製「バイナーシート80HB-81EF/T」)上に塗布し、これを厚さ32 μ mのPET/EVALラミネートフィルム(日本マタイ社製「RCL02506NX KT-45-Y」)に貼り合わせ、粘着剤層厚さが80 μ mの貼付剤を得た。

【0028】(実施例2)重合度1200のポリ酢酸ビニルメタノール溶液(積水化学社製「エスダイン#1013」、固形分50重量%)100重量部及び1規定水酸化ナトリウム水溶液312重量部を、メタノールと水の混合液(重量比1:1)500重量部に加えて時間還流した後、減圧乾燥して重合度1200、ケン化度45モル%のPVAを得た。このPVAを使用したこと以外は、実施例1と同様にしてホットメルト接着剤を調製し

た。このホットメルト粘着剤を使用し、実施例1と同様にして貼付剤を得た。

【0029】（実施例3）重合度2600、ケン化度50モル%のPVA（日本合成化学社製「ゴーセファイマーL26（48）」）を使用したこと以外は、実施例1と同様にしてホットメルト粘着剤を調製した。このホットメルト粘着剤を使用し、実施例1と同様にして貼付剤を得た。

【0030】（実施例4）重合度1200のポリ酢酸ビニルメタノール溶液（積水化学社製「エスダイン#1013」、固形分50重量%）100重量部及び1規定水酸化ナトリウム水溶液166重量部を、メタノールと水の混合液（重量比1：1）500重量部に加えて3時間還流した後、減圧乾燥して重合度1200、ケン化度20モル%のPVAを得た。このPVA100重量部に、ポリエチレングリコール400（日本油脂社製「マクロゴール400R」）120重量部を加え120℃で熔融混合してホットメルト粘着剤を調製した。上記ホットメルト粘着剤を使用し実施例1と同様にして貼付剤を得た。

【0031】（実施例5）重合度1200のポリ酢酸ビニルメタノール溶液（積水化学社製「エスダイン#1013」、固形分50重量%）100重量部及び1規定水酸化ナトリウム水溶液374重量部を、メタノールと水の混合液（重量比1：1）500重量部に加えて3時間還流した後、減圧乾燥して重合度1200、ケン化度45モル%のPVAを得た。このPVAを使用したこと以外は、実施例4と同様にしてホットメルト粘着剤を調製した。このホットメルト粘着剤を使用し、実施例1と同様にして貼付剤を得た。

【0032】（実施例6）重合度1200のポリ酢酸ビニルメタノール溶液（積水化学社製「エスダイン#1013」、固形分50重量%）100重量部及び1規定水酸化ナトリウム水溶液582重量部を、メタノールと水の混合液（重量比1：1）500重量部に加えて3時間還流した後、減圧乾燥して重合度1200、ケン化度70モル%のPVAを得た。このPVAを使用したこと以外は、実施例4と同様にしてホットメルト粘着剤を調製した後、このホットメルト粘着剤を使用し、実施例1と同様にして貼付剤を得た。

【0033】（実施例7）ポリエチレングリコール400に代えてエチレングリコール120重量部を使用したこと以外は、実施例1と同様にして貼付剤を得た。

【0034】（実施例8）ポリエチレングリコール400に代えてグリセリン120重量部を使用したこと以外は、実施例1と同様にしてホットメルト粘着剤を調製し、このホットメルト粘着剤を使用して、実施例1と同様にして貼付剤を得た。

【0035】（比較例1）重合度250、ケン化度45モル%のPVA（日本合成化学社製「ゴーセファイマー

LL02」）を使用したこと以外は、実施例1と同様にしてホットメルト粘着剤を調製した。このホットメルト粘着剤を使用し、実施例1と同様にして貼付剤を得た。

【0036】（比較例2）重合度250、ケン化度35モル%のPVA（日本合成化学社製「ゴーセファイマーLL02」）を使用したこと以外は、実施例1と同様にしてホットメルト粘着剤を調製した。このホットメルト粘着剤を使用し、実施例1と同様にして貼付剤を得た。

【0037】（比較例3）重合度3200のポリ酢酸ビニルメタノール溶液（積水化学社製「エスダイン#1057」、固形分50重量%）100重量部及び1規定水酸化ナトリウム水溶液312重量部を、メタノールと水の混合液（重量比1：1）500重量部に加えて3時間還流した後、減圧乾燥して重合度3200、ケン化度45モル%のPVAを得た。このPVAを使用したこと以外は、実施例1と同様にしてホットメルト粘着剤を調製した。このホットメルト粘着剤を使用し、実施例1と同様にして貼付剤を得た。

【0038】（比較例4）重合度1200のポリ酢酸ビニルメタノール溶液（積水化学社製「エスダイン#1013」、固形分50重量%）100重量部及び1規定水酸化ナトリウム水溶液83重量部を、メタノールと水の混合液（重量比1：1）500重量部に加えて3時間還流した後、減圧乾燥して重合度1200、ケン化度10モル%のPVAを得た。このPVAを使用したこと以外は、実施例4と同様にしてホットメルト粘着剤を調製した。このホットメルト粘着剤を使用し、実施例1と同様にして貼付剤を得た。

【0039】（比較例5）重合度1200のポリ酢酸ビニルメタノール溶液（積水化学社製「エスダイン#1013」、固形分50重量%）100重量部及び1規定水酸化ナトリウム水溶液665重量部を、メタノールと水の混合液（重量比1：1）500重量部に加えて3時間還流した後、減圧乾燥して重合度1200、ケン化度80モル%のPVAを得た。このPVAを使用したこと以外は、実施例4と同様にしてホットメルト粘着剤を調製した。このホットメルト粘着剤を使用し、実施例1と同様にして貼付剤を得た。

【0040】（貼付剤の評価）上記実施例1～8及び比較例1～5で得られた貼付剤につき下記の評価を行い、その結果を表1及び表2に示した。

（1）ボールタック試験

JIS Z0237に準拠して、貼付剤粘着剤面のボールタック値を求めた。

（2）コールドフロー試験

ホットメルト粘着剤の塊0.05gを採取し、二枚のスライドガラス間に挟んだ後、スライドガラス上に100gの分銅を載せ、25℃、50%RHの恒温恒湿槽内に24時間放置した。次いで、二枚のスライドガラス間に挟んだ粘着剤の広がり面積を測定し、コールドフロー値

を求めた。

(3) 貼付試験

貼付剤を $5 \times 7 \text{ cm}^2$ に裁断し、成人男子5名の評価者に6時間貼付した後、「剥がれ」及び「糊残り」について評価した。尚、表には5名中、「剥がれ」及び「糊残り」を認めた人数を示した。

(4) 相溶性試験

PVA100重量部に可塑性120重量部を加えて、120℃で加熱しながら攪拌混合したときの混合物の状態と、室温まで冷却した後の混合物の状態を目視観察し、
10 下記の評価基準により判定した。

<評価基準>

○：加熱時及び室温において相溶する。

△：加熱時は相溶するが、室温において可塑性がブリードする。

×：加熱時及び室温において相溶しない。

尚、本試験は実施例4～9及び比較例4、5についてのみ行った。

【0041】

【表1】

		ボール タック値	コールド フロー値 (cm^2)	貼付試験	
				剥がれ	糊残り
実 施 例	1	9.3	7.50	0	0
	2	9.0	3.10	0	0
	3	7.3	0.85	0	0
	4	9.6	5.62	0	0
	5	9.0	3.10	0	0
	6	8.0	1.94	0	0
	7	9.6	7.93	0	0
	8	8.6	6.91	0	0
比 較 例	1	9.6	18.63	5	5
	2	9.3	15.95	4	5
	3	6.3	0.37	4	0
	4	9.6	7.05	4	2
	5	7.6	1.51	3	1

【0042】

【表2】

		PEG	EG	GR	PPG
実 施 例	4	○	○	○	○
	5	○	○	○	○
	6	○	○	○	○
	7	—	○	—	—
	8	—	—	○	—
比 較 例	4	△	△	△	△
	5	○	○	○	○

【0043】（実施例9）重合度650、ケン化度35モル%のPVA（日本合成化学社製「ゴーセファイマーL7514」）100重量部に、ポリエチレングリコール400（日本油脂社製「マクロゴール400R」）120重量部、ホウ酸0.02重量部、エチレングリコール0.04重量部及びメタノールと水の混合液（重量比1：1）700重量部を加えて、ボールミルで3日間混合し全成分が均一に分散したことを確認した後、メタノールと水の混合液を蒸発させてホットメルト粘着剤を得た。このホットメルト粘着剤を使用し、実施例1と同様にして貼付剤を得た。

【0044】（実施例10）ポリエチレングリコール400に代えてプロピレングリコール120重量部を使用し、ホウ酸を5重量部、エチレングリコールを10重量部使用したこと以外は、実施例9と同様にしてホットメルト粘着剤を得た。このホットメルト粘着剤を使用し、実施例1と同様にして貼付剤を得た。

【0045】（実施例11）実施例2で得られたPVA100重量部に、ホウ酸10重量部、エチレングリコール20重量部を加えたこと以外は、実施例9と同様にしてホットメルト粘着剤を調製した。このホットメルト粘着剤を使用し、実施例1と同様にして貼付剤を得た。

【0046】（実施例12）重合度650、ケン化度35モル%のPVA（日本合成化学社製「ゴーセファイマーL7514」）100重量部に、ポリエチレングリコール400（日本油脂社製「マクロゴール400R」）120重量部、ホウ砂5重量部、グリセリン0.01重量部及びメタノールと水の混合液（重量比1：1）700重量部を加えてたこと以外は、実施例9と同様にしてホットメルト粘着剤を得た。このホットメルト粘着剤を使用し、実施例1と同様にして貼付剤を得た。

【0047】（実施例13）実施例2で得られたPVA100重量部に、ポリエチレングリコール400（日本油脂社製「マクロゴール400R」）120重量部、ホウ砂5重量部、グリセリン70重量部及びメタノールと水の混合液（重量比1：1）500重量部を加えてたこと以外は、実施例12と同様にしてホットメルト粘着剤を得た。このホットメルト粘着剤を使用し、実施例1と同様にして貼付剤を得た。

【0048】（実施例14）ポリエチレングリコール400に代えてプロピレングリコール120重量部を使用し、グリセリンを150重量部としたこと以外は、実施例13と同様にしてホットメルト粘着剤を得た。このホットメルト粘着剤を使用し、実施例1と同様にして貼付剤を得た。

【0049】（比較例6）ホウ酸を0.01重量部、エチレングリコールを0.02重量部使用したこと以外は、実施例9と同様にしてホットメルト粘着剤を得た。このホットメルト粘着剤を使用し、実施例1と同様にして貼付剤を得た。

【0050】（比較例7）ホウ酸15重量部、エチレングリコール30重量部を使用したこと以外は、実施例10と同様にしてホットメルト粘着剤を得た。このホットメルト粘着剤を使用し、実施例1と同様にして貼付剤を得た。

【0051】（比較例8）ポリエチレングリコール400に代えてプロピレングリコールを120重量部、グリセリンを0.005重量部使用したこと以外は、実施例*

*12と同様にしてホットメルト粘着剤を得た。このホットメルト粘着剤を使用し、実施例1と同様にして貼付剤を得た。

【0052】（比較例9）グリセリンを180重量部使用したこと以外は、実施例13と同様にしてホットメルト粘着剤を得た。このホットメルト粘着剤を使用し、実施例1と同様にして貼付剤を得た。

【0053】（貼付剤の評価）上記実施例9～14及び比較例6～9で得られた貼付剤につき、前記（1）～（3）の各試験及び下記（5）溶解粘度の測定を行い、その結果を表3に示した。

（3）貼付試験については、「剥がれ」及び「糊残り」に加えて、「糸引き」の評価を行った。

（5）溶解粘度の測定

ブルックフィールド型回転粘度計を用いて110℃で測定した。

【0054】

【表3】

		溶解粘度 (cps)	ボール タック値	コールド フロー値 (cm ²)	貼 付 試 験		
					剥がれ	糊残り	糸引き
実 施 例	9	11000	9.0	3.80	0	0	0
	10	11300	8.3	2.14	0	0	0
	11	11500	7.6	0.85	0	0	0
	12	12200	8.0	2.05	0	0	0
	13	11400	8.3	2.43	0	0	0
	14	9900	8.6	3.76	0	0	0
比 較 例	6	9800	9.0	7.81	0	0	4
	7	58100	4.6	0.42	5	0	0
	8	52400	7.6	1.92	0	0	0
	9	9500	11.3	8.91	0	0	5

【0055】

【発明の効果】本発明のホットメルト粘着剤は、熱安定性、耐老化性及び透湿性に優れるので、皮膚貼付時において発汗による蒸れや剥がれを防止することができ

る。本発明2のホットメルト粘着剤は、熱安定性、耐老化性及び透湿性に優れるので、皮膚貼付時において発汗による蒸れや剥がれを防止できると共に、剥離時の粘着剤の糸引きを防止できる。